

(12) NACH DEM ÜBERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/020411 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 8/20**,  
8/00, 8/06, 19/00, C07F 9/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09659

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. August 2002 (29.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 42 284.9 29. August 2001 (29.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLOPP, Ingo**  
[DE/DE]; Lindenweg 18, 67256 Weisenheim (DE).  
**BOGENSTÄTTER, Thomas** [DE/DE]; Nolzeruhe 8b,  
67098 Bad Dürkheim (DE). **FRANKE, Dirk** [DE/DE];  
Albrecht-Dürer-Strasse 21a, 67067 Ludwigshafen (DE).  
**MUNZINGER, Manfred** [DE/DE]; Am Herrgottsacker  
5, 67246 Dirmstein (DE).

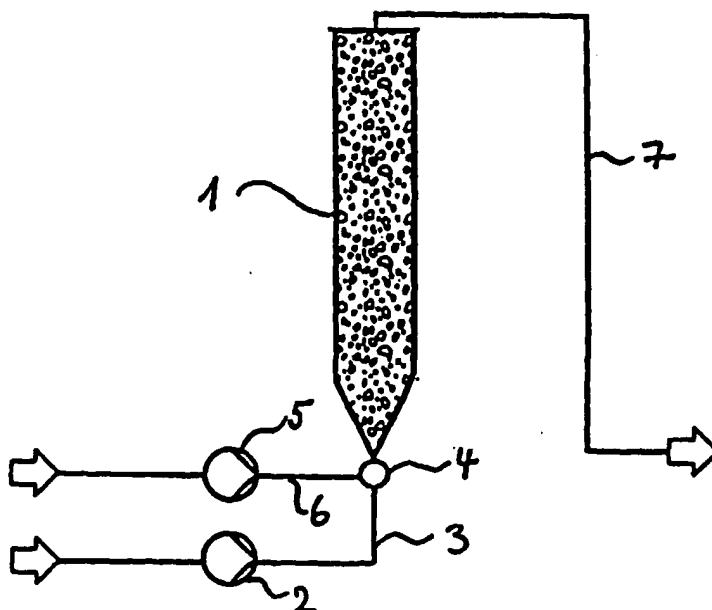
(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Reitstötter,  
Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679  
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SOLID-LIQUID REACTION

(54) Bezeichnung: FEST/FLÜSSIG-REAKTION



(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out a solid-liquid reaction, according to which a) a reaction suspension is prepared, containing a first reactant which is suspended in a suspension medium and a second reactant which is dissolved in the same, one of the reaction products being insoluble in the suspension medium, b) the reaction suspension is guided through a longish reaction zone, the Reynolds number of the flow being less than 20,000, and c) the insoluble reaction product formed is separated. The method is advantageous in that the insoluble reaction product is obtained in a form which is easy to filter.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Durchführung einer Fest/Flüssig-Reaktion, bei dem man a) eine Reaktions-Suspension zubereitet, die einen ersten Reaktanden suspendiert und einen zweiten Reaktanden gelöst in einem Suspensionsmedium enthält, wobei

eines der Reaktionsprodukte unlöslich im Suspensionsmedium ist, b) die Reaktions-Suspension durch eine längliche Reaktionszone leitet, wobei die Reynolds-Zahl der Strömung weniger als 20000 beträgt, und c) das gebildete unlösliche Reaktionsprodukt abtrennt. Das Verfahren weist den Vorteil auf, dass das unlösliche Reaktionsprodukt in gut filtrierbarer Form anfällt.

WO 03/020411 A1



SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Fest/Flüssig-Reaktion

### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung einer Fest/Flüssig-Reaktion, d.h. einer Umsetzung in flüssiger Phase, bei der ein erster Reaktand in teilchenförmiger fester Form und ein zweiter Reaktand in gelöster Form vorliegt und eines  
10 der Reaktionsprodukte im Reaktionsmedium unlöslich ist. Durch geeignete Wahl des Reaktionsmediums können zahlreiche Umsetzungen in dieser Weise durchgeführt werden, z.B. die Herstellung von Ethern oder Estern durch die Williamsonsche Synthese oder die Herstellung gemischter Säureanhydride durch Umsetzung eines Sal-  
15 zes einer ersten Säure mit dem Halogenid einer zweiten Säure. Das bei diesen Synthesen als Koppelprodukt gebildete anorganische Salz ist in vielen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Ein technisch bedeutsames Beispiel ist die Umsetzung von Natrium-  
20 oder Ammoniumbenzoat mit Phosphor(III)chlorid zu Tribenzoylphosphit und Natrium- bzw. Ammoniumchlorid. Tribenzoylphosphit kann mit Triscyanomethylhexahydrotriazin umgesetzt und das Umsetzungsprodukt kann zu N-Phosphonomethylglycin hydrolysiert werden, welches unter dem Namen Glyphosate bekannt und ein in großen Umfang  
25 eingesetztes Totalherbizid ist. Für die angesprochene weitere Umsetzung des Tribenzoylphosphits ist die vorhergehende vollständige Abtrennung des gebildeten Natrium- oder Ammoniumchlorids erforderlich.

30 Bollmacher, H. und Satori, P. beschreiben in Chemiker-Zeitung 107 (1983) Nr. 4, S. 121-126 die Herstellung von Tribenzoylphosphit. Dabei wird Natriumbenzoat in wasserfreiem Ether suspendiert und mit Phosphor(III)chlorid versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und durch Behandeln mit Hexan  
35 werden mitgebildete Nebenprodukte entfernt.

Bei Umsetzungen der beschriebenen Art, bei denen ein Reaktand ein Feststoff ist während der andere Reaktand gelöst in der flüssigen Phase vorliegt, findet die Reaktion an der Oberfläche oder in un-  
40 mittelbarer Nähe zur Oberfläche des festen Reaktanden statt. Das unlösliche Reaktionsprodukt bildet sich an der Oberfläche des festen Reaktanden aus. Allerdings sind die Kontaktstellen zwischen

dem vorgelegten festen Reaktanden und dem sich bildenden festen Reaktionsprodukt äußerst fragil. Außerdem nimmt das Volumen des festen Reaktanden im Verlauf der Reaktion stetig ab, so dass am Ende der Umsetzung lediglich ein loses Agglomerat des festen Reaktionsproduktes vorliegt. Vielfach bildet das an der Oberfläche des festen Reaktanden aufwachsende feste Reaktionsprodukt poröse Strukturen, die ebenfalls durch erhebliche Fragilität gekennzeichnet sind. Bereits kleine mechanische Belastungen reichen aus, um das feste Reaktionsprodukt von der Oberfläche des festen Reaktanden zu lösen bzw. das lose Agglomerat des festen Reaktionsproduktes zu zerstören. Intensives Rühren bei der Umsetzung führt zur Bildung sehr feiner und damit schlecht filtrierbarer Feststoffe. Diese Nachteile sind umso ausgeprägter, je größer die Ansatzgröße gewählt ist, da sich der Abrieb infolge der größeren Scherung am Rührer bei großen Ansätzen verstärkt. Ohne mechanische Durchmischung würden die Feststoffe sich jedoch am Boden des Reaktionsgefäßes absetzen oder an der Flüssigkeitsoberfläche aufschwimmen, was zu einer inakzeptablen Verlängerung der Reaktionszeiten aufgrund der langen Diffusionswege führt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Durchführung einer Fest/Flüssig-Reaktion anzugeben, bei dem das unlösliche Reaktionsprodukt in einer gut filtrierbaren Form anfällt.

- Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem man
- a) eine Reaktions-Suspension zubereitet, die einen ersten Reaktanden suspendiert und einen zweiten Reaktanden gelöst in einem Suspensionsmedium enthält, wobei eines der Reaktionsprodukte unlöslich im Suspensionsmedium ist,
  - b) die Reaktions-Suspension durch eine längliche Reaktionszone leitet, wobei die Reynolds-Zahl der Strömung weniger als 20000 beträgt, und
  - c) das gebildete unlösliche Reaktionsprodukt abtrennt.

Das Suspensionsmedium wird so ausgewählt, dass es gegenüber den eingesetzten Reaktanden und Reaktionsprodukten inert ist. Der erste Reaktand ist im Suspensionsmedium unlöslich, der zweite Reaktand ist darin löslich. Bei dem unlöslichen Reaktionsprodukt kann es sich um das Wertprodukt oder ein Koppelprodukt der Umsetzung handeln.

Für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung bedeutet "unlöslich" eine Löslichkeit von weniger als 1 g/100 ml und "löslich" eine Löslichkeit oder Mischbarkeit von mehr als 5 g/100 ml bei der jeweiligen Reaktionstemperatur. Die Strömung der Reaktions-Suspension

sion durch die Reaktionszone ist durch eine Reynolds-Zahl von weniger als 20000, vorzugsweise weniger als 10000, besonders bevorzugt weniger als 5000, gekennzeichnet, d.h. es handelt sich um eine im Wesentlichen laminare oder schwach turbulente Strömung.

- 5 Die Reaktions-Suspension wird demzufolge unter scherarmen Bedingungen durch die Reaktionszone geführt. "Längliche Reaktionszone" bedeutet, dass das Verhältnis von Länge zu (längstem) Durchmesser der Reaktionszone mehr als 10, vorzugsweise mehr als 25 beträgt. Der Querschnitt der Reaktionszone ist nicht kritisch, im Allgemeinen ist ein kreisförmiger Querschnitt bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet zum Einen, dass exzessive mechanische Kräfte auf die fragilen Teilchen in der Reaktions-Suspension ausgeübt werden, die zu Abrieb und unerwünscht  
15 feinteiligem Feststoff führen. Andererseits verhindert das Ausbilden einer laminaren oder allenfalls schwach turbulenten Strömung das Auftreten von Inhomogenitäten in der Reaktions-Suspension, wie das Absetzen von Feststoffen.

- 20 Die Reaktions-Suspension wird durch die längliche Reaktionszone parallel zu deren Längsachse geführt. Im Allgemeinen ist es bevorzugt, dass die Längsachse der Reaktionszone vertikal verläuft, d.h. die Reaktions-Suspension wird entweder in Richtung der Schwerkraft oder entgegen der Richtung der Schwerkraft durch die  
25 Reaktionszone geführt. Eine Strömung entgegen der Richtung der Schwerkraft ist bevorzugt, wenn das gebildete unlösliche Reaktionsprodukt eine höhere Dichte als das Suspensionsmedium aufweist, während eine Strömung in Richtung der Schwerkraft bevorzugt ist, wenn das gebildete unlösliche Reaktionsprodukt eine niedrigere  
30 Dichte als das Suspensionsmedium aufweist und/oder die Reaktion eine ausgeprägte exotherme Wärmetönung aufweist, die zu einer Verringerung der Dichte des Suspensionsmediums im Verlauf der Reaktion führt. Die Strömungsgeschwindigkeit sollte dabei vorzugsweise so gewählt sein, dass sie mindestens so groß wie die Sink-  
35 bzw. Auftriebsgeschwindigkeit der Teilchen des gebildeten unlöslichen Reaktionsproduktes ist, wobei diese ihrerseits von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der Viskosität des Reaktionsmediums, abhängt.

- 40 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst eine "Reaktions-Suspension" zubereitet, d.h. ein geeignet gewähltes Suspensionsmedium, der erste Reaktand und der zweite Reaktand werden in Kontakt gebracht und die Reaktanden werden homogen im Suspensionsmedium verteilt. Die Reaktions-Suspension weist typischerweise einen Feststoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-% auf. Der Feststoffgehalt  
45 ist nach oben lediglich dadurch begrenzt, dass die Suspension

noch gut pumpbar sein soll. Andererseits ist das Arbeiten mit stark verdünnten Suspensionen nicht wirtschaftlich.

Für die Zubereitung der Reaktions-Suspension ist die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden zum Suspensionsmedium an sich nicht kritisch. Im Allgemeinen ist es jedoch bevorzugt die Reaktions-Suspension zuzubereiten, indem man eine Suspension des ersten Reaktanden in dem Suspensionsmedium mit dem flüssigen oder gelösten zweiten Reaktanden mischt. So schlämmt man vorzugsweise den teilchenförmigen ersten Reaktanden in dem Suspensionsmedium auf und versetzt die erhaltene Suspension mit dem zweiten Reaktanden, falls dieser flüssig ist, oder einer Lösung des zweiten Reaktanden in dem Suspensionsmedium oder einem damit mischbaren Lösungsmittel.

Die Zugabe des flüssigen oder gelösten zweiten Reaktanden erfolgt zweckmäßigerweise, indem man den zweiten Reaktanden in einer der Reaktionszone vorgelagerten Einmischzone in einen Strom der Suspension des ersten Reaktanden eindosiert. Die Mischzeit in der Einmischzone sollte dabei kurz im Vergleich zur Verweilzeit in der Reaktionszone sein. Die Verweilzeit in der Reaktionszone beträgt vorzugsweise wenigstens das 5-fache, insbesondere wenigstens das 10-fache, besonders bevorzugt wenigstens das 20-fache der Verweilzeit in der Einmischzone. Die Verweilzeit in der Reaktionszone beträgt typischerweise 2 min bis 6 Stunden.

Ein effektives Einmischen des zweiten Reaktanden kann man z.B. durch statische Mischelemente erreichen, die unmittelbar stromabwärts zur Zudosierungsstelle des zweiten Reaktanden angeordnet sind. Eine bevorzugte Art des Einmischens besteht jedoch darin, die Suspension mit einer hohen Strömungsgeschwindigkeit durch die Einmischzone zu führen und die Strömungsgeschwindigkeit dann zu verlangsamen. Dies erreicht man zweckmäßigerweise dadurch, dass der stromabwärts zur Zudosierungsstelle gelegene Teil der Einmischzone gegenüber dem Bereich der Zudosierungsstelle einen sich vergrößernden Querschnitt aufweist. Wegen des im Bereich der hohen Strömungsgeschwindigkeit herrschenden niedrigen statischen Drucks vermischt sich der zudosierte zweite Reaktand innig mit der durchströmenden Suspension. Anschließend wird die Strömungsgeschwindigkeit verlangsamt, um die für das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnenden scherarmen Bedingungen einzustellen.

Es ist auch möglich, den zweiten Reaktanden verteilt an mehreren Stellen zur Suspension des ersten Reaktanden zuzugeben. So kann z.B. eine Teilmenge des zweiten Reaktanden in einer der Reaktionszone vorgelagerten Mischzone zugegeben werden und die Rest-

menge an einer oder mehreren Stellen in der Reaktionszone verteilt zudosiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann adiabatisch durchgeführt werden, d.h. im Wesentlichen ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung. Andererseits ist es möglich, geeignete Wärmetauschelemente zur Heizung und/oder Kühlung vorzusehen, z.B. von einem Heiz- oder Kühlmedium durchströmte Rohrschlangen, die im Mantel eines als Reaktionszone dienenden Strömungsrohrs oder auf dem Mantel in  
 10 wärmeleitender Verbindung damit angeordnet sind. Von einem Heiz- oder Kühlmedium durchströmte Einbauten in der Reaktionszone sind ebenfalls möglich, sind jedoch aufgrund der Gefahr sich ausbildender Turbulenzen nicht bevorzugt. Die Reaktionstemperatur variiert stark mit der Art der eingesetzten Reaktanden. Als allge-  
 15 meiner Rahmen läßt sich eine Temperatur von -80 bis 250 °C angeben.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, die Reaktions-Suspension in mehrere Teilströme aufzuteilen und die Teilströme durch parallel  
 20 zueinander angeordnete Rohre zu führen. Die parallel angeordneten Rohre können von einem Wärmetauschmedium umgeben sein, so dass sich das erfindungsgemäße Verfahren in einfacher Weise in einem üblichen Rohrbündelwärmetauscher durchführen läßt.

25 Die Reaktions-Suspension bewegt sich in der Reaktionszone im Wesentlichen in der Strömungsform eines Pfropfens oder eines parabolischen Profils fort. Es ist möglich, die radiale Durchmischung der Reaktions-Suspension durch geeignete Einbauten in der Reaktionszone zu verbessern. Hinsichtlich der Form und Anordnung der  
 30 Einbauten ist jedoch dafür Sorge zu tragen, dass der scherarme Charakter der Strömung nicht beeinträchtigt wird.

Das gebildete unlösliche Reaktionsprodukt wird zweckmäßigerweise durch Sedimentation oder vorzugsweise durch Filtration abge-  
 35 trennt. Hierzu wird die Suspension vorzugsweise ohne Passieren eines Förderorgans direkt auf ein Filterorgan gegeben. Zur Filtration eignen sich beispielsweise Bandfilter, Drehfilter, Filterpressen oder Zentrifugen. Bevorzugt sind kontinuierlich arbeitende Filterorgane, insbesondere Bandfilter.

40

Als erster Reaktand für das erfindungsgemäße Verfahren kommen beispielsweise Salze organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren oder Alkoholate in Betracht; als zweiter Reaktand kommen anorganische oder organische Säurehalogenide und Alkylha-  
 45 logenide in Betracht.

Geeignete Salze organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren sind die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Carbonsäuren oder Sulfonsäuren. Hierzu zählen C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkancarbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, sowie ein- oder zweikernige aromatische Carbonsäuren mit gegebenenfalls ein oder zwei unter Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ausgewählten Ringheteroatomen, die ein bis vier unabhängig unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro oder Halogen ausgewählte Substituenten tragen können, wie Benzoessäure, Naphthoesäure oder Pyridincarbonsäure.

Geeignete Alkoholate sind die Alkali- oder Erdalkalisalze von Alkoholen oder Phenolen. Hierzu zählen geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanole, wie Methanol oder Ethanol sowie ein- oder zweikernige aromatische Hydroxyverbindungen, die wie vorstehend substituiert sein können.

Unter den Alkalimetallsalzen sind im Allgemeinen die Natrium- und Kaliumsalze bevorzugt. Besonders bevorzugt sind auch die Ammoniumsalze, die sich von Ammoniak und Aminen ableiten können. Dazu zählen beispielsweise Tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylammoniumsalze, wobei die Alkylreste gleiche oder verschiedene Bedeutung aufweisen können.

Geeignete anorganische Säurechloride sind beispielsweise Phosphor(III)chlorid, Phosphor(V)chlorid, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid. Geeignete organische Säurechloride sind aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Säurehalogenide, insbesondere die -chloride. Hierzu zählen die Halogenide von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkancarbon- und Sulfonsäuren, wie Acetylchlorid, Propionylchlorid oder Methansulfonsäurechlorid, sowie die Halogenide ein- oder zweikerniger aromatischer Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, die wie vorstehend substituiert sein können, wie Benzoylchlorid, Benzolsulfonsäurechlorid oder p-Toluolsulfonsäurechlorid.

Geeignete Alkylhalogenide sind primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylchloride, -bromide oder -iodide. Hierzu zählen geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylhalogenide wie Methylchlorid, Ethylchlorid oder tert-Butylchlorid.

Geeignete Suspensionsmedien sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Octan, iso-Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Alkylbenzole mit bis zu drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylresten am aromatischen Kern, wie Toluol, o-, m- und p-Xylol und deren Gemische; halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, Chlorbenzol, Perchlorethylen, 1,2-Dichlorpropan; fluorierte Kohlenwasser-



stoffe, wie Fluorbenzol oder Fluoralkyl-substituierte Benzole; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Diethylenglycoldimethylether; Ketone, wie Aceton, Cyclohexanon, Methylisobutylketon; oder Estern, wie  
 5 Ethylacetat; organische Nitroverbindungen, wie Nitromethan oder Nitrobenzol.

Das Suspensionsmedium kommt vorzugsweise in im Wesentlichen wasserfreier Form zum Einsatz, d.h. der Wassergehalt des Suspensionsmediums beträgt vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%.

Die Erfindung wird durch die beigefügte Figur und die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

15

Figur 1 zeigt schematisch eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtung. Zum Verständnis nicht erforderliche, an sich selbstverständliche Details sind weggelassen.

20

Der Reaktionszone 1 wird über die Pumpe 2 und die Rohrleitung 3 eine Suspension eines festen Reaktanden in einem Suspensionsmedium zugeführt. Über eine Mischdüse 4 wird ein flüssiger oder gelöster zweiter Reaktand eindosiert, der über die Pumpe 5 und die  
 25 Leitung 6 herangeführt wird. Die die Reaktionszone verlassende Suspension wird über die Leitung 7 abgeführt und einem Filterorgan zugeführt.

Beispiele:

30

Beispiel 1:

Einem senkrecht aufgebauten Strömungsrohr von 150 cm Länge und 3 cm Durchmesser wurde von unten eine Suspension von Ammoniumbenzoat in Dichlorethan (20 Gew.-%) mit einer Dosierate von 2000  
 35 g·h<sup>-1</sup> zugeführt. Gleichzeitig wurden vor dem Eingang des Strömungsrohres über ein T-Stück 131,5 g·h<sup>-1</sup> Phosphor(III)chlorid der Suspension zudosiert. Die Ammoniumbenzoat-Suspension wurde auf 6 bis 7 °C vorgekühlt, das Phosphor(III)chlorid hatte Raumtemperatur. Im Rohr bildete sich eine Pfropfenströmung aus, die durch  
 40 eine Reynolds-Zahl von weniger als 2000 charakterisiert war. Die Temperaturen betrugen unten (etwa 5 cm nach der Phosphor(III)chlorid-Zugabe) 31 °C und im Überlauf 36 °C. Der Überlauf wurde über eine Drucknutsche filtriert. Der Benzoesäuregehalt im Filtrat wurde nach Hydrolyse mit Acetonitril/Wasser zu 17,0 Gew.-%

bestimmt, der Chlorid-Gehalt zu weniger als 0,32 Gew.-%. Der Filterwiderstand des Ammoniumchlorids betrug  $3,8 \cdot 10^{12} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ .

#### Beispiel 2:

5

Dem Strömungsrohr aus Beispiel 1 wurde von unten eine Suspension von Ammoniumbenzoat in Dichlorethan (24,2 g in 100 ml) mit einer Dosierate von 25,6 ml/min zugeführt. Gleichzeitig wurden vor dem Eingang des Strömungsrohres über ein T-Stück 7,72 ml einer 20  
10 gew.-%igen Lösung von Phosphor(III)chlorid in Dichlorethan der Suspension zudosiert. Im Rohr bildete sich eine Pfropfenströmung aus. Die Temperatur betrug etwa 5 cm nach der Phosphor(III)chlorid-Zugabe 38 °C. Der Überlauf wurde über eine Drucknutsche filtriert. Es wurde etwa 33,3 g/min Filtrat erhalten. Der Benzoesäure-  
15 gehalt im Filtrat wurde nach Hydrolyse mit Acetonitril/Wasser zu 14,2 Gew.-% bestimmt. Der Filterwiderstand des Ammoniumchlorids betrug  $4,9 \cdot 10^{12} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ .

#### Vergleichsbeispiel 3:

20

In einem Rührkessel mit doppeltem Impellerrührer wurden 3127 g einer 20% Ammoniumbenzoat-Suspension bei 15 °C vorgelegt und 226,8 g Phosphor(III)chlorid in 45 Minuten zugetropft. Der Rührer lief mit 80 U/min. Der Ansatz wurde noch 40 Minuten bei 15 bis 18 °C  
25 nachgerührt. Anschließend wurde über eine Drucknutsche filtriert. Der Filterwiderstand des Ammoniumchlorids betrug 2 bis  $2,5 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ . Im Filtrat wurden nach Hydrolyse mit Wasser/Acetonitril 17,4 Gew.-% Benzoesäure nachgewiesen.

30

35

40

45

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Durchführung einer Fest/Flüssig-Reaktion, bei dem man
- 10 a) eine Reaktions-Suspension zubereitet, die einen ersten Reaktanden suspendiert und einen zweiten Reaktanden gelöst in einem Suspensionsmedium enthält, wobei eines der Reaktionsprodukte unlöslich im Suspensionsmedium ist,
- b) die Reaktions-Suspension durch eine längliche Reaktionszone leitet, wobei die Reynolds-Zahl der Strömung weniger als 20000 beträgt, und
- 15 c) das gebildete unlösliche Reaktionsprodukt abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Reynolds-Zahl der Strömung weniger als 10000 beträgt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Längsachse der Reaktionszone vertikal verläuft.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man die Reaktions-Suspension zubereitet, indem man eine Suspension des ersten Reaktanden in dem Suspensionsmedium mit dem flüssigen oder gelösten zweiten Reaktanden mischt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Verweilzeit der Reaktions-Suspension in der Reaktionszone wenigstens das 10-fache der Mischzeit beträgt.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, bei dem man den zweiten Reaktanden in einen Strom der Suspension des ersten Reaktanden eindosiert.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem man die Strömungsgeschwindigkeit der Suspension nach dem Eindosieren des zweiten Reaktanden verlangsamt.
- 40 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man die Reaktions-Suspension in mehrere Teilströme aufteilt und die Teilströme durch parallel zueinander angeordnete Rohre führt.
- 45

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem man als parallel angeordnete Rohre verwendet, die von einem Wärme-tauschmedium umgeben sind.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man das unlösliche Reaktionsprodukt durch Filtration ab-trennt.
- 10 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der erste Reaktand unter Salzen organischer oder sauerstoff-haltiger anorganischer Säuren oder Alkoholaten ausgewählt ist und der zweite Reaktand unter anorganischen oder organischen Säurehalogeniden und Alkylhalogeniden ausgewählt ist.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das Suspensionsmedium un-ter Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Ethern, Ketonen oder Estern ausgewählt ist.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das Suspensionsmedium ausgewählt ist unter 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan und Mischungen davon.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem man als ersten Reaktanden ein Alkalimetallsalz oder das Ammoniumsalz der Benzoessäure und als zweiten Reaktanden Phosphor(III)chlorid verwendet.

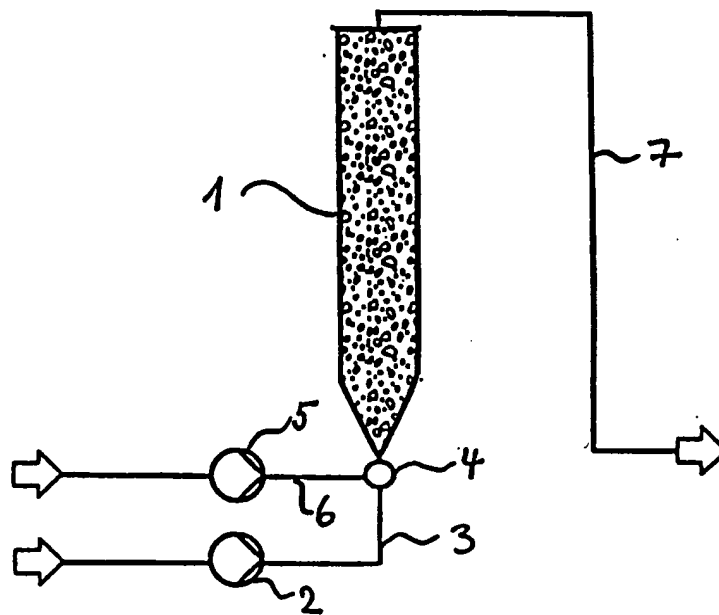
30

35

40

45

Figur 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/09659

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J8/20 B01J8/00 B01J8/06 B01J19/00 C07F9/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07F B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 471 550 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 19 February 1992 (1992-02-19) the whole document	1-7, 10
A	US 3 075 830 A (CLARENCE SCHOENBECK LELAND) 29 January 1963 (1963-01-29) the whole document	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2003

Date of mailing of the international search report

27/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09659

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0471550	A	19-02-1992	DE 69115382 D1	25-01-1996
			DE 69115382 T2	23-05-1996
			EP 0471550 A2	19-02-1992
			ES 2083530 T3	16-04-1996
			JP 3087361 B2	11-09-2000
			JP 5001122 A	08-01-1993
			US 5256732 A	26-10-1993
<hr/>				
US 3075830	A	29-01-1963	NONE	
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09659

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 B01J8/20 B01J8/00 B01J8/06 B01J19/00 C07F9/40		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b> Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C07F B01D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 471 550 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 19. Februar 1992 (1992-02-19) das ganze Dokument	1-7, 10
A	US 3 075 830 A (CLARENCE SCHOENBECK LELAND) 29. Januar 1963 (1963-01-29) das ganze Dokument	1-3
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 20. Januar 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 27/01/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Vlassis, M



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09659

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0471550 A	19-02-1992	DE 69115382 D1	25-01-1996
		DE 69115382 T2	23-05-1996
		EP 0471550 A2	19-02-1992
		ES 2083530 T3	16-04-1996
		JP 3087361 B2	11-09-2000
		JP 5001122 A	08-01-1993
		US 5256732 A	26-10-1993
US 3075830 A	29-01-1963	KEINE	